

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20720131150081

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

功能水性聚氨酯的制备及其性能研究

Preparation and performance study of functional
waterborne polyurethane

于芳芳

指导教师姓名: 刘 向 阳 教授

专 业 名 称: 软物质与功能材料

论文提交日期: 2016 年 月

论文答辩时间: 2016 年 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为()课题(组)的研究成果，获得()课题(组)经费或实验室的资助，在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要

聚氨酯(PU)含有典型重复链结氨基甲酸酯, 这个链接由含有 NCO 的单体和多元醇单体缩聚而成。从首次发现到现在的 60 多年里, 聚氨酯已凭借其独特的优异性能被广泛应用在各个领域, 例如涂层、黏合剂、橡胶、塑料和纤维。以水作为分散介质的聚氨酯称之为水性聚氨酯(WPU), 它不光具备了溶剂型聚氨酯优异的易加工性、弹性、韧性、耐磨耗性等, 而且还具有毒性小、气味轻、成本低、不污染环境、易运输的优点, 受到越来越多的关注, 并逐渐替代了传统的溶剂型聚氨酯。

防水涂料是水性聚氨酯的一个重要应用范畴, 为了提高水性聚氨酯的疏水性以及耐水、耐油性, 将有机氟和有机硅引入到 WPU 中是里面一种应用十分普遍的手段。氟化水性聚氨酯(FPU)拥有很高的耐水性、耐溶剂性和出众的耐候性, 但是较差耐高温性能、固化时间长以及昂贵的成本大大限制了 FPU 的应用。有机硅改性的水性聚氨酯(SPU)具有价格低, 耐高温功能优异的优点, 然而与氟化水性聚氨酯比较, 耐有机溶剂性能较差。

本研究将含氟单体和有机硅氧烷同时引入到 WPU 中, 可以将两者的优点引入到水性聚氨酯中。通过对两者的引入条件以及组成配比的调控, 赋予了水性聚氨酯优异的表面性能。此外, 向氟硅共同改性的水性聚氨酯(FSPU)中引入氮丙啶交联剂(XR-100), 由于氮丙啶基团非常活泼, 可以与聚氨酯链上的羧基在室温下完成交联结构, 最后形成三维网络型的交联结构。交联结构使 FSPU 的机械性能、耐溶剂和耐水性大幅度地提高, 成功满足了人们对高性能防水涂料的需求。为了赋予 FSPU 更广泛的应用领域以及实用性, 在本论文中还向水性聚氨酯中加入了水性的无机量子点 CdTe, 并探究了量子点粒径和含量、FSPU 的 pH、氮丙啶交联剂对荧光涂料整体性质的影响。这种荧光型 WPU 结合了无机发光材料的耐候性、抗高温性、耐化学品性和较高的发光效率, 还具备了 FSPU 优异的表面性能、机械强度和高透明性。经过条件和组成优化后的荧光型 FSPU 可广泛应用于装饰、防伪标记、生物追踪、服装绘图等领域。

关键词: 水性聚氨酯; 化学改性; 荧光涂料

Abstract

Polyurethane (PU) is a series of synthetic copolymers that contain the duplicate carbamate groups in their molecular chains, which can be applied in plastics, elastomers, coatings, adhesives, synthetic leather and fibres etc., due to the excellent processing performance. Waterborne polyurethane (WPU) using water as solvent or dispersant is quite eco-friendly, which not only mainly remains original properties, but also adds the distinctive properties like low viscosity at high molecular weights, non-toxicity, non-polluting, low cost, good applicability and safety.

Recently, WPU is reported for waterproof coating. There are two elements, which can be introduced into polyurethane for the improvement of water resistance, one is fluorine, and the other is siloxane. Owing to the polarity and electronegativity, fluorine atom modified polymer obtains high waterproof performance. Fluorinated polyurethane-acrylate (FPU) has many practical and desirable features such as good adhesion, high resistance (to water, oil) and excellent weather ability. However, the poor thermal stability and the high price of fluorinated polyurethane lead to a limitation of large-scale use. In addition, heavy fluorinated PU lead to long curing time. As we known, organic silicon also has low surface energy, which has been widely used to produce waterproof coatings. Siloxane-modified polyurethane (SPU) has high thermal resistance properties with low cost compared to fluorinated polyurethane, while possesses poor oil resistance and adhesion.

We used the siloxane instead of part of fluoride monomers, which not only can reduce the cost of products, but also can harmonize the properties of FPU and SPU. The polyurethane structure was designed, and the ratio of fluorinated and siloxane-modified segments was tuned to pursue better water contact angles (hydrophobic and oleophobic properties), surface energies, mechanical and thermal properties. The resulted fluorinated silicone-modified polyurethane (FSPU) shows a promising application in waterproof coating. Moreover, a series of crosslinked waterborne FSPU emulsions were prepared via using

trimethylolpropane-tris-(β -N-aziridinyl) propionate (XR-100) as crosslinking agent under room temperature. After being crosslinked, films have very low water absorption and organic n-heptane absorption, high hardness and tensile strength. Additionally, this method is simple, safe and low cost, and can be widely used in large area application. In order to broaden the application of WPU, we the aqueous CdTe quantum dots (QDs) were added. It's investigated that the impacts of size and content of QDs, pH of FSPU emulsion, cross-linking reaction on the properties of fluorescent paint. This fluorescent coating not only has good weather resistance, heat resistance, chemical resistance and high luminous efficiency, but also exhibits excellent surface property, mechanical property and high transparency. This kind of fluorescent FSPU can be widely used in many fields, such as safety, decorative clothing, and anti-counterfeiting, etc.

Key Words: waterborne polyurethane; chemical modification; fluorescent coating

目录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 水性聚氨酯（WPU）	1
1.3 WPU 的制备	2
1.3.1 外乳化法.....	2
1.3.2 自乳化法.....	2
1.4 水性聚氨酯的改性	4
1.4.1 氟化聚合物.....	4
1.4.2 硅氧烷化合物.....	5
1.4.3 交联结构.....	5
1.5 WPU 的功能化	6
1.5.1 荧光涂料.....	6
1.5.2 荧光涂料的组成.....	7
1.5.3 量子点（QDs）	7
1.6 研究目的及研究内容	8
1.6.1 研究目的.....	8
1.6.2 研究内容.....	9
第二章 实验部分	10
2.1 实验原料及仪器设备	10
2.1.1 实验设备及器材.....	10
2.1.2 实验原料.....	10
2.2 实验步骤	11
2.2.1 氟硅改性水性聚氨酯.....	11
2.2.2 交联型水性聚氨酯.....	14

2.2.3 荧光型水性聚氨酯.....	16
2.3 表征方法与测试	18
第三章 氟硅改性水性聚氨酯防水涂料的结果与讨论.....	23
3.1 成膜机理	23
3.2 聚氨酯薄膜的结构和元素组成分析	24
3.2.1 FTIR 分析	24
3.2.2 XPS 分析	25
3.3 改性聚氨酯乳液的表征及分析	27
3.3.1 TEM 和 DLS 分析.....	27
3.3.2 粘度分析.....	28
3.4 改性聚氨酯膜的表征及分析	29
3.4.1 SEM 分析	29
3.4.2 疏水性能分析.....	30
3.4.3 耐水性(WR)和耐溶剂性(OR)测定	32
3.4.4 光学透明度与机械性能的测定.....	33
3.4.5 聚氨酯膜的热稳定性分析.....	35
3.5 温度对改性聚氨酯疏水性能的影响	36
3.6 本章小结	37
第四章 交联型水性聚氨酯防水涂料的结果与讨论.....	38
4.1 交联网状结构的形成机理	38
4.2 改性聚氨酯乳液的形貌和粒径分析	39
4.3 交联型聚氨酯薄膜的表征及分析	41
4.3.1 FTIR 分析	41
4.3.2 XPS 分析	41
4.3.3 不同样品膜的表面形貌分析.....	43
4.3.4 疏水性能分析.....	45
4.3.5 耐水性(WR)和耐溶剂性(OR)测定	46

4.3.6 光学透明度与机械性能的测定.....	47
4.3.7 聚氨酯膜的热稳定性分析.....	49
4.4 本章小结	49
第五章 荧光型水性聚氨酯涂料的结果与讨论.....	51
5.1 水溶性 CdTe 量子点的表征及分析	51
5.1.1 荧光光谱和 UV-vis 吸收光谱	51
5.1.2 CdTe 量子点的 XRD 曲线	52
5.1.3 CdTe 量子点的 TEM	53
5.2 荧光涂料的表征及分析	54
5.2.1 FTIR 分析	54
5.2.2 透射电镜 (TEM) 分析	54
5.2.3 扫描电镜 (SEM) 分析.....	55
5.2.4 结晶 (XRD) 分析	56
5.3 荧光型疏水薄膜的形成机理	56
5.4 量子点尺寸和含量对荧光涂料的影响	57
5.4.1 荧光激发发射光谱.....	57
5.4.2 荧光显微镜照片.....	58
5.4.3 UV-vis 吸收光谱	59
5.4.4 荧光涂料的接触角和膨胀率.....	60
5.5 氮丙啶交联剂对荧光涂料的影响	61
5.5.1 未交联涂膜的荧光发射光谱.....	61
5.5.2 未交联涂膜的紫外-可见 (UV-vis) 吸收光谱.....	62
5.5.3 未交联涂膜的接触角以及耐水性测试.....	63
5.5.4 未交联涂膜吸水后的形貌 (SEM)	65
5.6 水性聚氨酯乳液的 pH 对荧光涂料的影响.....	66
5.6.1 不同 pH 的荧光涂料的发射光谱 (Emission)	66
5.6.2 不同 pH 的荧光涂料的 UV-vis 吸收光谱	68
5.6.3 不同 pH 的荧光涂料的接触角 (CAs)	68

5.7 本章小结	70
第六章 结果与展望	72
参考文献	74
致 谢.....	88
附 录：硕士期间科研成果	89

Table of Contents

Abstract in Chineses	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Waterborne polyurethane (WPU)	1
1.3 Preparation of WPU	2
1.3.1 Extra-emulsifying.....	2
1.3.2 Self emulsifying method	2
1.4 Modification of WPU	4
1.4.1 Fluorinated polymer.....	4
1.4.2 Siloxane.....	5
1.4.3 Crosslinking structure	5
1.5 Functional WPU	6
1.5.1 Fluorescent coating	6
1.5.2 Composition of fluorescent coating	7
1.5.3 Quantum dots (QDs)	7
1.6 The research purpose and contents	8
1.6.1 The research purpose	8
1.6.2 The research contents.....	9
Chapter 2 Experimental and Analysis Methods	10
2.1 Materials and Equipment.....	10
2.1.1 Equipments	10
2.1.2 Materials	10
2.2 Preparation	11
2.2.1 Fluorinated silicone polyurethane	11
2.2.2 Crosslinked waterborne polyurethane.....	14
2.2.3 Fluorescent waterborne polyurethane	16

2.3 Characterization methods	18
Chapter 3 Results and Discussion of fluorinated silicone polyurethane	23
3.1 Film forming mechanism	23
3.2 Analysis of membrane structure and composition.....	24
3.2.1 FTIR analysis	24
3.2.2 XPS analysis	25
3.3 Results and discussion of modified emulsions	27
3.3.1 TEM and DLS analysis	27
3.3.2 Viscosity analysis	28
3.4 Results and discussion of modified films	29
3.4.1 SEM analysis	29
3.4.2 Hydrophobic property	30
3.4.3 Water resistance and solvent resistance	32
3.4.4 Transparency and mechanical performance analysis	33
3.4.5 Thermal stability analysis of films.....	35
3.5 Effect of temperature on hydrophobic performance.....	36
3.6 Conclusion	37
Chapter 4 Results and Discussion of crosslinked WPU	38
4.1 Formation mechanism of crosslinked network	38
4.2 Results and discussion of emulsions	39
4.3 Results and discussion of crosslinked films	41
4.3.1 FTIR analysis	41
4.3.2 XPS analysis	41
4.3.3 SEM images of films.....	43
4.3.4 Hydrophobic property	45
4.3.5 Water resistance and solvent resistance	46
4.3.6 Transparency and mechanical performance analysis	47

4.3.7 Thermal stability analysis of films	49
4.4 Conclusion	49
Chapter 5 Results and Discussion of fluorescent WPU.....	51
5.1 Results and Discussion of CdTe QDs.....	51
5.1.1 Emission spectrum and UV-vis of CdTe QDs	51
5.1.2 XRD analysis of CdTe QDs	52
5.1.3 TEM images of CdTe QDs.....	53
5.2 Results and Discussion of fluorescent coatings	54
5.2.1 FTIR analysis	54
5.2.2 TEM analysis	54
5.2.3 SEM analysis	55
5.2.4 XRD analysis	56
5.3 Formation mechanism of fluorescent films	56
5.4 Effect of QDs on fluorescent coating.....	57
5.4.1 Emission spectrum of fluorescent films.....	57
5.4.2 Fluorescence microscopy images of fluorescent films	58
5.4.3 UV-vis absorptions of fluorescent films	59
5.4.4 CAs and swellings of fluorescent films	60
5.5 Effect of crosslinking agent on fluorescent coating.....	61
5.5.1 Emission spectrum of non-crosslinked films.....	61
5.5.2 UV-vis spectrum of non-crosslinked films	62
5.5.3 CAs and swellings of non-crosslinked films	63
5.5.4 SEM images of non-crosslinked films	65
5.6 Effect of pH on fluorescent coating	66
5.6.1 Effect of pH on Emission spectrum	66
5.6.2 Effect of pH on UV-vis absorption	68
5.6.3 Effect of pH on contact angle	68
5.7 Conclusion	70

Chapter 6 Conclusion and Outlook.....	72
Reference.....	74
Acknowledgement.....	88
Appendix.....	89

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

水性聚氨酯拥有出色的耐磨损性、柔韧性、耐气候性、粘结性、透明性以及弹性等，而且还具有无毒、味儿小、成本低、存储安全、易改性等优点，常常被人们看做是一种有潜力的聚合物材料。通过化学和物理改性后的水性聚氨酯可被普遍应用于防护、雨具、装饰、纺织、防伪等行业^[1-3]。

1.2 水性聚氨酯（WPU）

组成聚氨酯的典型重复链结就是氨基甲酸酯，这个单元是由含有 NCO 的单体和多元醇单体缩聚而成，习惯上简称为 PU^[4]。PU 从最初由德国拜耳公司首次合成以来已经被人们所熟知了 60 多年了，并且对它的研究报道和需求只增不减，这都是因为它们性能可以满足人们对高性能材料的需求。如今，聚氨酯已经被作为一种非常重要的材料被应用在各个领域^[5, 6]。在聚氨酯的制备过程中可以通过改变原材料单体和添加剂来改变聚氨酯的性质；也可以通过改变其制备的方法、过程和后处理加工来制备所需的聚氨酯^[7]。聚氨酯的制备和加工性能的灵活性使得聚氨酯从发现之后就被广泛应用在很多领域^[8, 9]。举例它可以普遍应用于塑料、弹性体、防护涂料、黏合剂、人造革和纤维成品等行业。随着经济的快速发展和人们受教育程度的提高，人们越来越意识到环境的重要性，因此对于有毒和含有机挥发性溶剂的材料受到越来越多的限制，人们迫切希望有一种更安全、更健康的材料出现^[10]。因此，利用环境友好型的水性体系替代有机溶剂型体系成为了解决这一问题的关键^[11]。

当在选择溶剂的时候，以纯水替换有机溶剂得到的聚氨酯称为水性聚氨酯（WPU）。WPU 作为一种环境友好型材料，逐渐成为聚氨酯总产量的主体。WPU 不仅拥有聚氨酯本身的优异的弹性、透明性、耐磨性、成膜性、粘结性等，而且还具有了水性体系的独特性能如粘度低、无毒、无味、易运输、成本低、安全等^[12, 13]。另外，获得聚氨酯原料很常见，因此购买的路径非常多，价格在承受范

围之内，产品的性能可控等特点使得 WPU 在涂料领域占据半壁江山，如防护性的防水涂料、木器漆、防污涂料，还有功能化涂料如荧光涂料等^[14]。WPU 涂料被广泛应用在家具、外墙、地板、电子产品、海洋运输、绘画、安全、防伪、服装、装饰和生物标记等方面，水性聚氨酯型的涂料已经渗入到人们日常生活的各个角落^[15, 16]。

1.3 WPU 的制备

WPU 的制备关键是控制含有 NCO 的单体和多元醇单体的缩聚，但是由于异氰酸根对水非常敏感，遇水就会立即与水分子中的活泼氢反应生成甲胺，因此，有水存在时异氰酸酯无法与多元醇反应生成聚氨酯，这也就否定了直接在水中进行制备水性聚氨酯的方法^[17]。既然无法在氨基甲酸酯基团生成之前加水，所以就考虑在聚氨酯主链反应完成之后向体系引入水。但是对于高分子聚合物来说，在水中的溶解参数比较小，如果未加任何改性直接加水是无法得到均一体系的，因此就需要解决两个关键问题：首先要尽量降低预聚体中剩余 NCO 的活性，降低与水分子的反应几率；另外就是需要向聚氨酯的预聚体体系中引入亲水基团，提高体系在水中的溶解度参数^[18]。WPU 的制备过程一般包括三步：（1）异氰酸酯与多元醇的反应，生成低分子量的聚氨酯预聚体；（2）低分子量预聚体进一步通过扩链分子量增大；（3）预聚体的乳化是在高速搅拌下进行的，得到均一乳液。按照乳化剂的引入方式将最后一步加水分散的过程分为外乳化以及自乳化^[19]。

1.3.1 外乳化法

通过向体系中引入乳化剂从而提高聚氨酯在水中的溶解度参数，进而将聚氨酯分散在水中，得到聚氨酯乳液的方法。虽然该方法比较直接简单，但是该方法制备的 WPU 的储存稳定性比较差，由于体系中引入小分子化合物，也使得体系的均一性变差，产物涂膜的物理性能变差，如今这种方法已经渐渐被淘汰了。

1.3.2 自乳化法

自乳化又被叫作内乳化，与外乳化法不同的是，该方法是通过将含有亲水官能团的小分子化合物引入到聚氨酯的分子链上，即通过与聚氨酯反应将亲水基

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.